

Ano VII, v.1 2026 | submissão: 17/04/2026 | aceito: 20/04/2026 | publicação: 22/04/2026

Estrutura supramolecular da celulose e nanocristais: revisão de literatura*Supramolecular Structure of Cellulose and Nanocrystals: A Literature Review***Renato Augusto Pereira Damásio**

SUNY College of Environmental Science and Forestry – damasiorenato@gmail.com

Larissa Carvalho Santos

MAPA – Ministério da Agricultura do Brasil - laricarvalhoufv@gmail.com

Resumo:

O conhecimento químico da estrutura deste carboidrato é de suma importância para um melhor entendimento de suas características, como hidrofiliidade, quiralidade, biodegradabilidade e funcionalização. A molécula de celulose é sintetizada pelo complexo multimérico transmembranar celulose sintase (CESA) na superfície do plasmalema das células vegetais. Suscetíveis à formação de muitas ligações de hidrogênio entre si, o que leva à sua cristalização em bastões rígidos insolúveis, as cadeias de celulose se unem, formando as microfibrilas de celulose, cuja unidade básica é o monômero do monossacarídeo D-glicopirranose. De acordo com o processo de obtenção utilizado e o tratamento aplicado, a celulose pode apresentar estruturas cristalinas distintas e, por isso, é considerada um material polimorfo. Esses polimorfismos da celulose são bem conhecidos, sendo os principais: celulose I, II, III1, IV1 e IV1. Como consequência das diferentes conformações que o grupo hidroximetila pode assumir, notam-se duas possíveis estruturas de empacotamento das cadeias de celulose em um microcristal: a de cadeia paralela e a de cadeia antiparalela, características da celulose I e da celulose II, respectivamente. Atualmente, os CNCs são obtidos por diferentes métodos, incluindo hidrólise enzimática, hidrólise assistida por ultrassom, dissolução em N, N-Dimetilacetamida (DMAc)/LiCl e em líquidos iônicos. Porém, a metodologia mais utilizada é a hidrólise ácida. Por fim, a morfologia, as dimensões e as propriedades dos nanocristais dependem fortemente das condições reacionais, como tempo, temperatura, concentração e tipo de ácido, e serão discutidas nesta revisão da literatura, a fim de entender as distinções entre celulose e nanocelulose, de acordo com suas diferentes características físico-químicas.

Palavras-chave: Celulose, Nanocristais de celulose, Estrutura molecular**Abstract:**

Cellulose structure, a type of carbohydrate, presents great importance for a deeper understanding of its characteristics, such as hydrophilicity, chirality, biodegradability, and functionalization. The cellulose molecule is synthesized by the multimeric transmembrane complex, cellulose synthase (CESA), on the plant cell plasmalemma. Cellulose chains form numerous hydrogen bonds with one another, leading to their crystallization into rigid, insoluble rods and amorphous regions via the D-glucopyranose monomer. Depending on the specific extraction process employed and/or the subsequent treatment it receives, cellulose may exhibit different crystalline structures; it is therefore considered a polymorphic material. These cellulose polymorphs are well-established, with the primary forms being Cellulose I, II, III, and IV. As a consequence of the various conformations, two popular cellulose polymorphs, within a cellulose microcrystal: a parallel-chain structure and an antiparallel-chain structure, are characteristic of Cellulose I and Cellulose II, respectively. Currently, CNCs, a type of nanocellulose, are obtained by various methods, including enzymatic hydrolysis, ultrasound-assisted hydrolysis, and dissolution in N, N-dimethylacetamide (DMAc)/LiCl or in ionic liquids. However, acid hydrolysis remains the most widely utilized methodology. Finally, the morphology, dimensions, and properties of these nanocrystals are heavily dependent on reaction conditions such as time, temperature,

concentration, and the specific type of acid used, and these factors will also be discussed in this literature review to elucidate the distinctions between cellulose and nanocellulose based on their differing physicochemical characteristics.

Keywords: Cellulose, Nanocrystals, Molecular structure

1. Introdução

A geração de produtos cada vez mais diversificados produzidos pelo sistema industrial tornou a abundância de bens de consumo um símbolo do sucesso das economias capitalistas modernas. Paralelamente a esse contexto, a sociedade passou a se preocupar com questões de sustentabilidade, a fim de alcançar um equilíbrio ambiental entre a produção industrial e os impactos gerados por seus processos e produtos (PINTO, 2013). Assim, surgiu um novo pensamento que buscou soluções sustentáveis para desenvolver novas alternativas tecnológicas industriais e novas matérias-primas, a fim de substituir as então utilizadas, de modo a manter ou melhorar o desempenho de produtos finais diferenciados.

O desenvolvimento crescente de novas tecnologias e a busca por novas fontes de matéria-prima para o emprego industrial têm proporcionado, notadamente, avanços nunca antes esperados. O Brasil ocupa hoje a quarta posição entre os maiores produtores de celulose do mundo (BRACELPA, 2013), material amplamente empregado em diversos setores industriais.

A celulose é o polímero natural mais abundante do planeta, sendo biodegradável e não tóxico. O conhecimento químico da estrutura deste carboidrato é de suma importância para um melhor entendimento de suas características, como hidrofiliabilidade, quiralidade, biodegradabilidade e funcionalização.

Devido ao seu potencial como material renovável, vem sendo estudado há mais de 150 anos, com foco principal em suas propriedades biológicas e químicas. Atualmente, o foco principal está em suas propriedades físico-mecânicas, voltadas a uma variedade de aplicações finais (COFFEY, BELL & HENDERSON, 2006).

Segundo Moon et al. (2011), as exigências da sociedade moderna por produtos diferenciados e tecnológicos não seriam supridas pelos materiais tradicionais empregados nos processos de fabricação. Produtos sofisticados com propriedades diferenciadas serão exigidos em grande medida pelas próximas gerações, com melhorias estéticas, cores mais marcantes, diferentes funcionalidades tecnológicas, maior durabilidade e, acima de tudo, maior sustentabilidade.

Ano VII, v.1 2026 | submissão: 17/04/2026 | aceito: 20/04/2026 | publicação: 22/04/2026

Novos produtos derivados de fontes lignocelulósicas estão sendo investigados, com excelentes perspectivas para um novo mercado, e, nesse cenário, biopolímeros como a celulose ganham destaque na substituição de materiais de origem não renovável. Dentre os nanomateriais conhecidos e utilizados, destacam-se as nanoceluloses, que podem ser obtidas por diferentes processos, em tamanhos variados.

A nanotecnologia e o estudo dos nanomateriais proporcionam, a cada dia, descobertas valiosas, não somente para o desenvolvimento de novos produtos, mas também para uma exploração mais eficiente e inteligente dos recursos: hoje, são incontáveis os setores que empregam produtos e subprodutos na escala nanométrica.

Os nanomateriais são constituídos por partículas com pelo menos uma dimensão inferior ou igual a 100 nm. Os nanocristais de celulose (NCC) são cristais obtidos a partir da região cristalina da cadeia de celulose e são objeto de árduos estudos para ampliar seu conhecimento, o que abre perspectivas positivas para sua aplicação como novo biopolímero industrial. Silva e D'Almeida (2009) ressaltam que o grande interesse nos estudos deste material se deve à sua aplicabilidade como material de reforço em matrizes poliméricas, o que confere propriedades físicas mais desejadas nos produtos: rigidez e flexibilidade. Peng et al. (2011) também citam os esforços realizados para a modificação química superficial dos NCC, a fim de alcançar suas propriedades potenciais.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Celulose

A madeira é um material utilizado para inúmeros fins, e suas aplicações são diversas, tanto in natura, nas áreas de construção civil, móveis e fabricação de barcos, quanto pós-processada, na fabricação de cordas, tecidos, fios e papel (EICHHORN et al., 2010).

Segundo Lewin e Goldstein (1991), a composição química da madeira apresenta, em média, 40 a 45% de celulose; 20 a 30% de hemicelulose; 18 a 25% de lignina em folhosas e 25 a 35% em coníferas; 3 a 8% de extrativos; e 0,4% de cinzas.

Habibi, Lucia e Rojas (2010) reportam que a celulose é o polímero orgânico mais abundante do planeta, com produção estimada em mais de $7,5 \times 10^{10}$ toneladas por ano, estando presente na estrutura das plantas, em grande parte dos animais marinhos, em algas, fungos, bactérias, animais invertebrados e até mesmo em protozoários. O Brasil

destaca-se no ranking mundial de produção de celulose. Segundo a Associação Brasileira de Celulose e Papel (2013), somos o 4º maior produtor de celulose do mundo, com produção de 13.922 mil toneladas em 2011, o que representa quase 8% da produção mundial nesse período.

A celulose, principal componente da parede celular (Figura 1), é um polissacarídeo de alta massa molar, que se apresenta como um polímero de cadeia linear, composto exclusivamente por unidades de β -D-glicopiranoses unidas por ligações do tipo (1-4) (FENGEL et al., 1989).

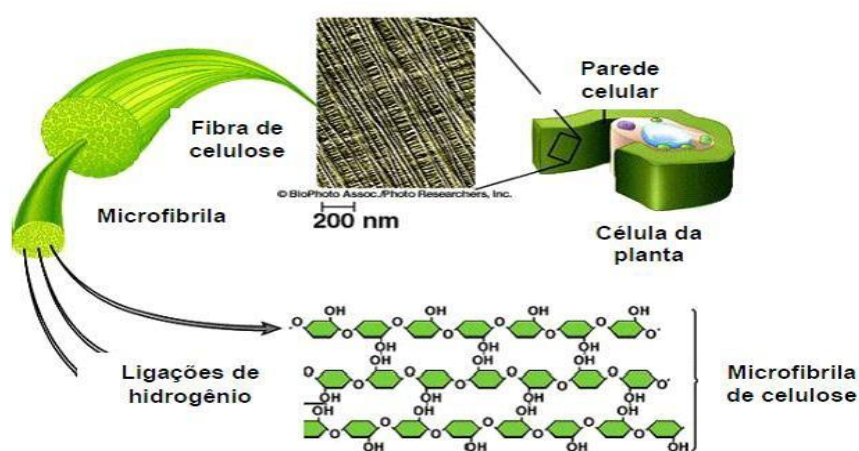


Figura 1 – Estrutura morfológica e organização da celulose na parede celular.

Adaptado de Doors sliding – MacGraw-Hill Companies (2012).

A molécula de celulose é sintetizada pelo complexo multimérico transmembranar celulose sintase (CESA), formando uma estrutura de seis lobos, chamada roseta, na superfície do plasmalema das células vegetais. Essa roseta foi claramente observada por microscopia eletrônica (KIMURA et al., 1999), e acredita-se que cada roseta sintetiza simultaneamente 36 moléculas de celulose.

As cadeias paralelas de celulose são suscetíveis à formação de muitas ligações de hidrogênio entre si, o que leva à cristalização em bastões rígidos e insolúveis, as microfibrilas de celulose. O alongamento das moléculas de celulose pode ocorrer por meio do movimento dos complexos CESA na membrana plasmática (DÉJARDIN et al., 2010).

As ligações de hidrogênio formadas pelos grupos -OH das moléculas de celulose podem ser intramoleculares ou intermoleculares, e são essas ligações que conferem à celulose estabilidade e a tornam apreciada como reforço em compósitos.

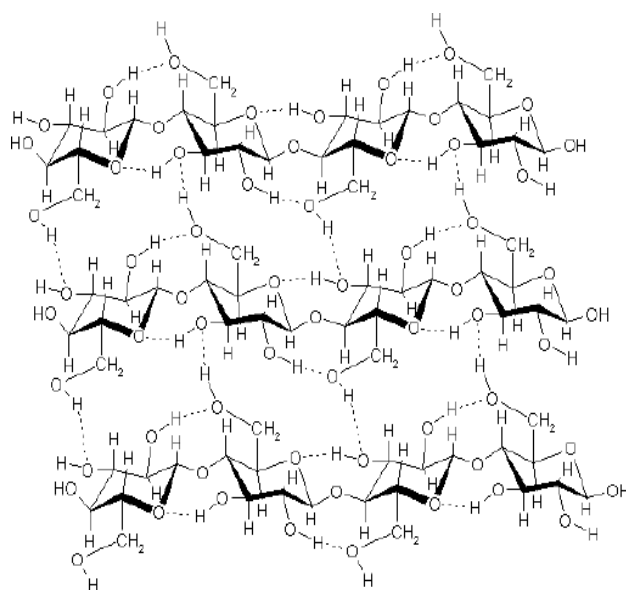


Figura 2: Ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares na cadeia de celulose.

Fonte: Marabezi, 2009.

Segundo Moreira (2009), as ligações intramoleculares são responsáveis pela rigidez da cadeia de celulose. Essas ligações intermoleculares agregadas formam microfibrilas, que, por sua vez, se agregam para formar fibrilas, que, quando ordenadas, constituem as paredes celulares das plantas. Ou seja, as ligações intermoleculares são responsáveis pela formação da fibra vegetal.

2.2 Estrutura Molecular da Celulose

A celulose é um homopolímero linear, cuja unidade básica é o monossacarídeo D-glicopiranosose.

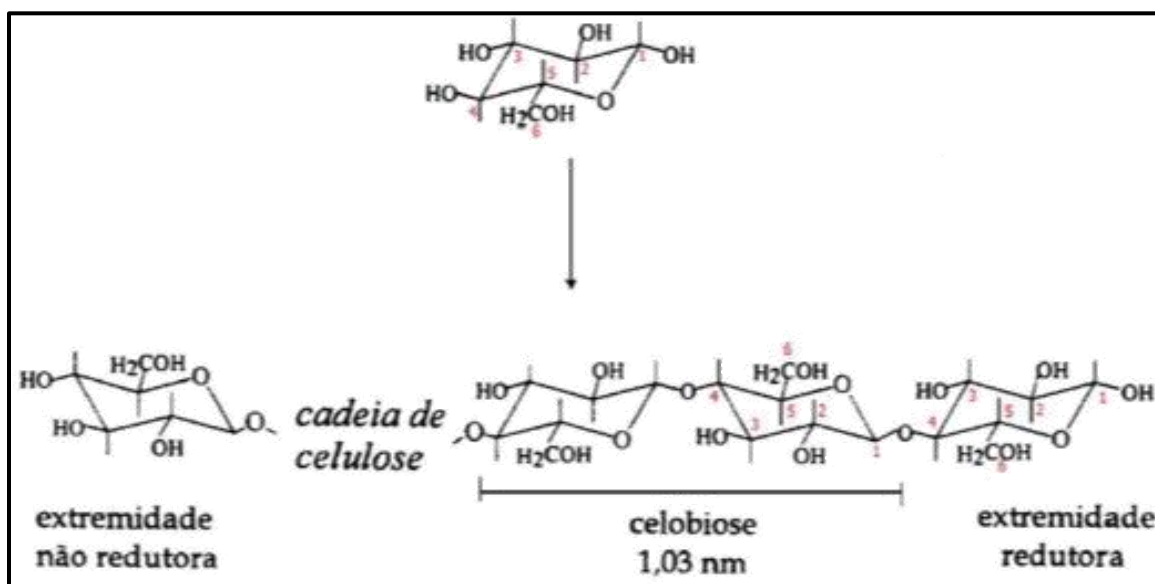


Figura 3 – Estrutura molecular da celulose Klem et al., 1998.

Cada unidade anidra da glicose (UAG) possui duas hidroxilas secundárias ligadas aos carbonos C-2 e C-3 e uma hidroxila primária ligada ao carbono C-6. A D-glicose pode apresentar diversas conformações e, especificamente no caso da celulose, duas conformações em cadeira são possíveis (Figura 4). A conformação $4C_1$ é a mais provável para a celulose, uma vez que os grupos volumosos ($-CH_2OH$) encontram-se na posição equatorial, sendo esta conformação mais estável do que a axial (Daniel, 1985).

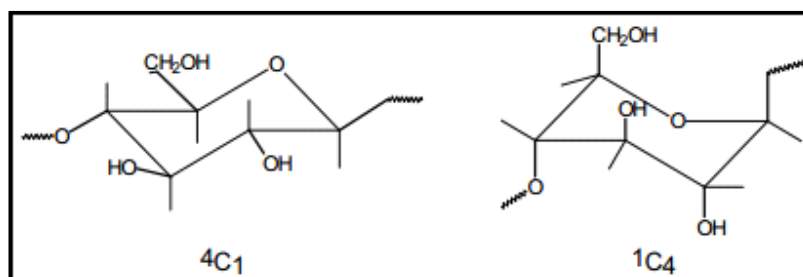


Figura 4 - Confôrmeros para a AUG na celulose (Daniel, 1985).

A condensação de duas moléculas resulta em uma mistura de macromoléculas de tamanhos diversos; o GP da celulose corresponde a um valor médio.

2.3 Estrutura Cristalina da Celulose

A celulose é um polímero semicristalino, isto é, apresenta regiões cristalinas altamente organizadas e regiões amorfas, nas quais as cadeias estão agrupadas de

maneira mais irregular (French, 1985; Marchessault e Sudararajan, 1983).

A presença de grupos hidroxila na UAG gera fortes ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares ao longo da cadeia polimérica. Na Figura 6 a seguir, encontram-se representadas essas ligações: OH(6)---OH(3'') e OH(3)---OH(5'), ligações intermoleculares e intramoleculares, respectivamente.

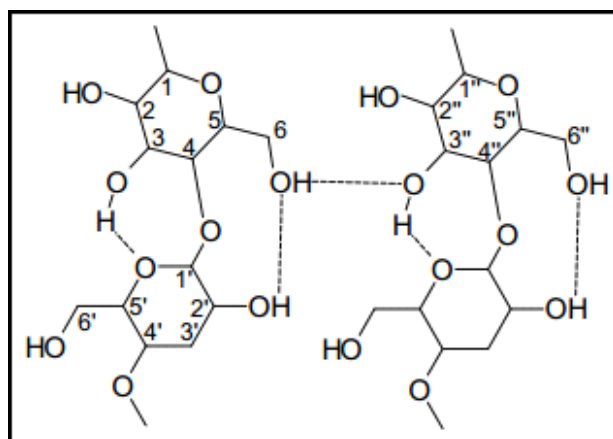


Figura 6 - Representação das ligações inter- e intramoleculares nas cadeias de celulose (Morgenstern e Kammer, 1996).

Essas ligações são responsáveis por certas propriedades da celulose, pois conferem alta rigidez à estrutura e proporcionam um elevado grau de organização cristalina (Sjöholm et al., 2000). Por exemplo, embora cada UAG contenha três grupos OH, a celulose apenas intumescce, mas não se dissolve em solventes próticos.

As ligações intramoleculares são responsáveis pela rigidez da cadeia polimérica, enquanto as intermoleculares levam à formação da fibra vegetal (Klemm et al., 1988).

A porção de material cristalino em um polímero, inclusive na celulose, é denominada índice de cristalinidade (Ic). O Ic influencia uma série de propriedades da celulose, sendo uma característica estrutural importantíssima.

2.4 Estrutura Supramolecular da Celulose

Dependendo da natureza, do processo de polpação empregado e/ou do tratamento recebido, a celulose pode apresentar estruturas cristalinas distintas e, por isso, é considerada um material polimorfo (Krässig, 1986). Esses polimorfismos da celulose são bem conhecidos, sendo os principais: celulose I, II, III1, IV1 e IV11. Os tratamentos, esquematizados a seguir, induzem a interconversão entre os polimorfos (O'Sullivan, 1997).

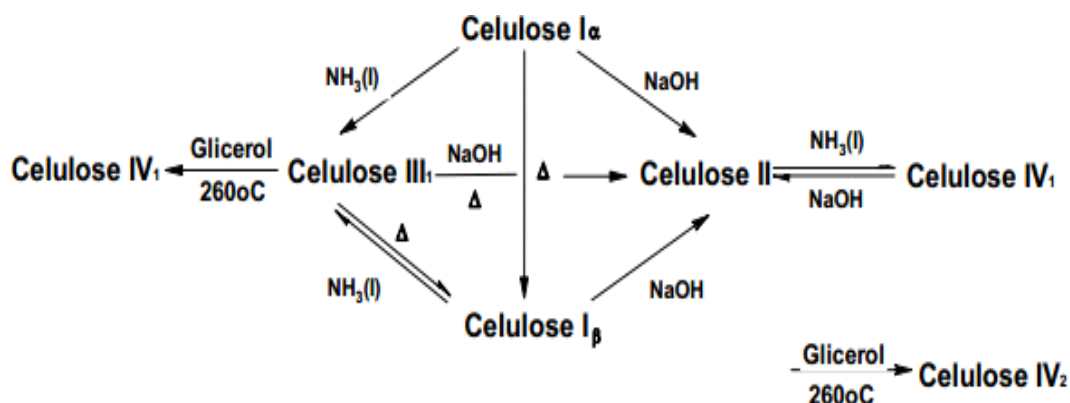


Figura 7 – Interconversão dos polímeros da celulose (O’Sullivan, 1997).

Cada polimorfo possui células cristalográficas próprias. Na Tabela 1, são apresentados os valores típicos das dimensões unitárias observados nas formas polimórficas da celulose.

Tabela 1 - Dimensões unitárias das formas polimórficas (Gröbe, 1989; Klemm et al., 1988).

		Dimensões			
polimorfo	a, Å	b, Å	c, Å	β (graus)	
					(eixo da fibra)
I	8,2	10,30	7,6	85	
II	8,0	10,3	9,0	63	
III ₁	7,22-7,82	10,28	9,9	57-58	
IV	8,1	10,3	7,9	90	

2.5 Mercerização da Celulose

O processo de mercerização foi introduzido industrialmente em 1840 e recebeu este nome em homenagem ao seu inventor, John Mercer. Neste tratamento, a celulose é tensionada em solução aquosa de NaOH (com concentrações entre 10% e 50%), com o principal objetivo de melhorar a resistência das fibras e dos fios à tração (D’Almeida, 1988). Como exemplo, podemos citar a indústria têxtil, na qual, após o processo de mercerização, observam-se melhorias no algodão quanto à capacidade de tingimento, à elasticidade, à maciez, entre outras propriedades (Rowland et al., 1984).

O processo de mercerização tem como propósito converter, de maneira

irreversível, a celulose do tipo I em celulose do tipo II, a princípio, sem a degradação do biopolímero. Na Figura 8, temos a representação das estruturas da celulose I (nativa) e da celulose II (produto da mercerização) (Gardner e Blackwel, 1975; Langan et al., 2001).

Nota-se que os grupos hidroximetila (-CH₂OH) da celulose I encontram-se na conformação t-g (trans-gauche), enquanto, na celulose II, essa conformação é g-t. A consequência desta diferença conformacional dos grupos hidroximetila faz com que a celulose I apresente uma ligação intramolecular adicional (HO-2' O-6) ao longo da Cadeia, não existente na celulose II.

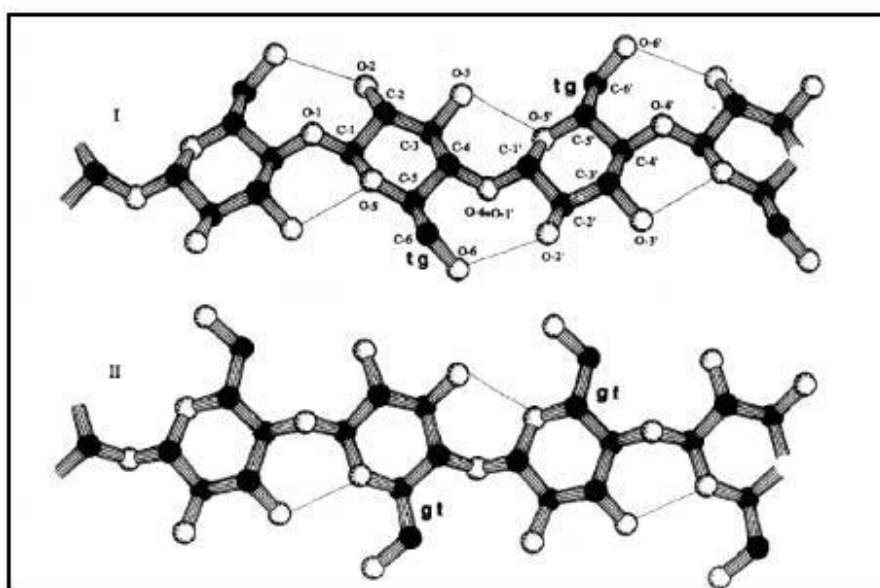


Figura 8 - Modelos moleculares da celulose I e II. As conformações dos grupos hidroximetil, t-g ou g-t estão marcadas, assim como as ligações intramoleculares indicadas (Gardner e Blackwel, 1975).

Como consequência das diferentes conformações que o grupo hidroximetila pode assumir, notam-se duas possíveis estruturas de empacotamento das cadeias de celulose em um microcristal: a de cadeia paralela e a de cadeia antiparalela, características da celulose I e da celulose II, respectivamente (Figura 9).

A estrutura paralela ocorre quando os grupos -CH₂OH das cadeias adjacentes encontram-se no mesmo lado, enquanto, na estrutura antiparalela, esses grupos se encontram em lados opostos do “backbone” do polímero.

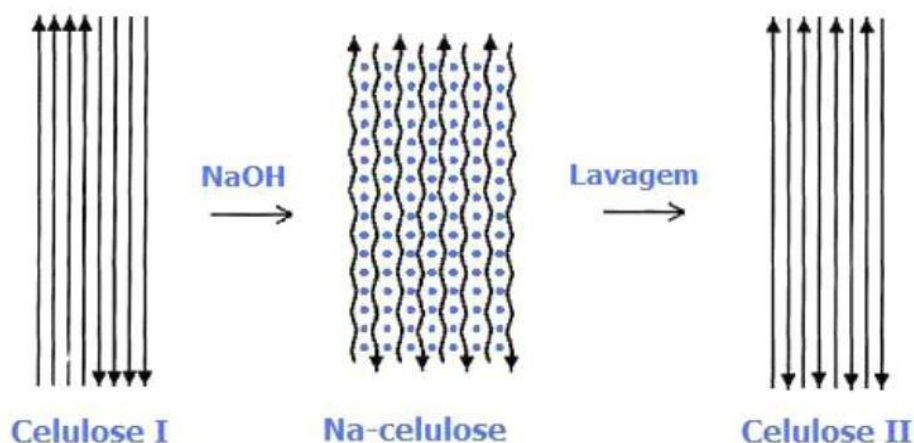


Figura 9 – Representação das cadeias de Celulose I (paralelas) e de Celulose II (antiparalelas) (Kroon-Batenburg e Kroon, 1997).

Nota-se (Figura 10) que o empacotamento antiparalelo (celulose II) permite a formação de ligações de hidrogênio em maior extensão ao longo das cadeias, gerando arranjos em escala tridimensional, o que resulta em uma estrutura de menor energia e, consequentemente, maior estabilidade. Esta característica estrutural pode ser uma explicação plausível para o fato da celulose II não ser convertida em celulose I (de menor estabilidade) (Kroon-Batenburg e Kroon, 1997).

Como modificação do padrão da estrutura cristalina, a mercerização gera: (i) aumento da distância interplanar entre as cadeias de celulose no retículo cristalino, de 0,6 nm na celulose I para 0,76 nm na celulose II; e (ii) aumento da dimensão longitudinal na cela unitária, de 0,79 nm na celulose I para 0,91 nm na celulose II (Krässig, 1996).

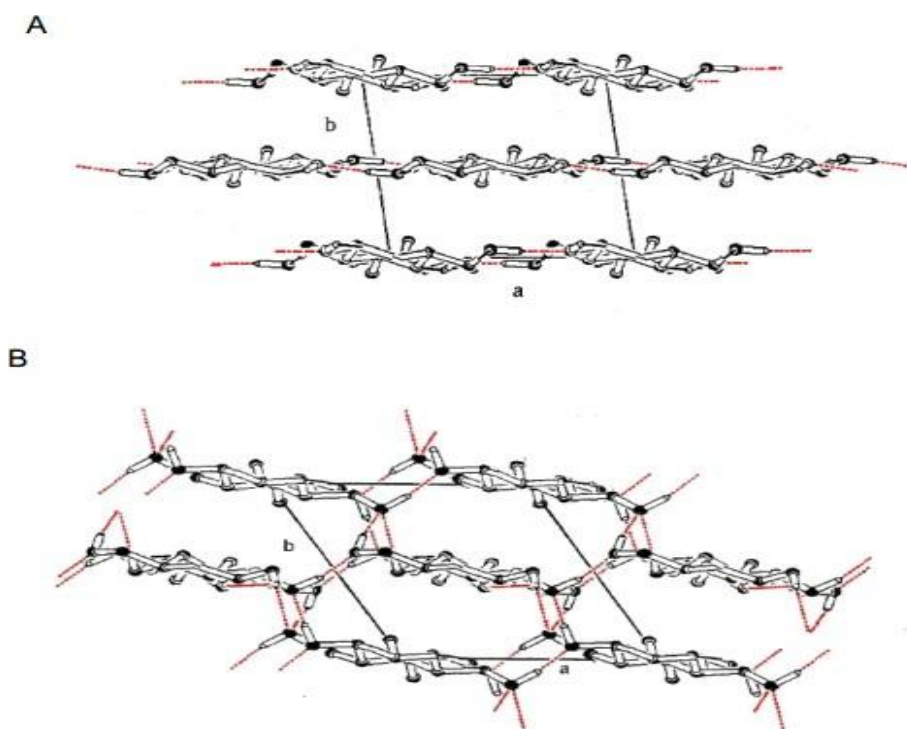


Figura 10 - Projeção da célula unitária da celulose no plano a,b. Em A: representação da celulose I (cadeia paralela). Em B: representação da celulose II (cadeia antiparalela); (---- representa as ligações de hidrogênio entre as cadeias) (Kroon-Batenburg e Kroon, 1997).

A celulose I pode ser convertida em celulose II (Figura 11) por meio de dois processos: regeneração e mercerização. O processo de regeneração envolve a preparação de uma solução de celulose em um solvente apropriado ou em um derivado intermediário, seguido de coagulação e recristalização.

Já a mercerização envolve o intumescimento (intracristalino e intracristalino) da celulose em soluções concentradas de NaOH, seguida de lavagem e recristalização, conforme explicado acima.

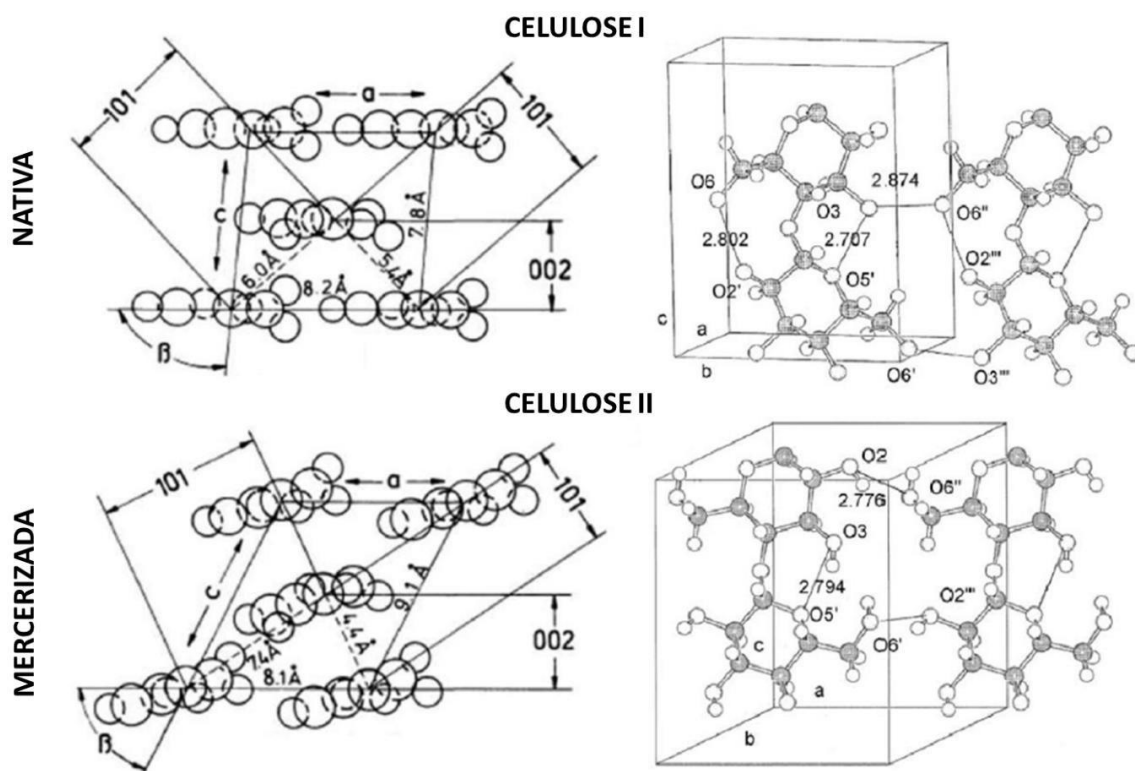


Figura 11 – Comparação entre as estruturas das células unitárias da Celulose I e da Celulose II.

2.6 Nanocelulose

A celulose é considerada um material muito interessante para uso como reforço na escala nanométrica, por ser obtida a partir de uma fonte renovável e biodegradável, por apresentar alto módulo e alta resistência, baixa densidade e baixo custo.

As nanopartículas de celulose podem ter diversas denominações na literatura: nanowhiskers de celulose (CNW), whiskers (Wh), nanocristais de celulose (NCC), celulose nanocristalina (CNC), nanofibras (NF), nanocelulose, entre outros. (SIQUEIRA, BRAS e DUFRESNE, 2010).

2.7 Celulose nanocristalina CNC

Especialmente na celulose, estes domínios cristalinos, isolados a partir da hidrólise ácida das fibras, são chamados de nanocristais de celulose (também conhecidos como whiskers ou celulose nanocristalina), como mostrado na Figura 12. Estes cristais têm propriedades físicas axiais próximas às dos cristais perfeitos (CHENG,

DEVALLANCE, et al., 2011).

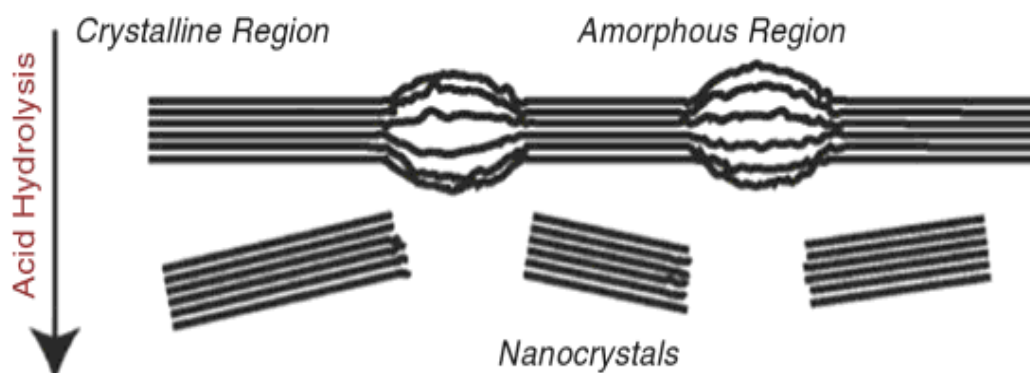


Figura 12 – Mecanismo ilustrado de formação de nanocristais de celulose (PÄÄKKÖ et al., 2007).

Whiskers de celulose podem ser isolados a partir de diferentes fontes de fibras celulósicas de origem vegetal (DUFRESNE et al., 2000; LU et al., 2005; TEIXEIRA et al., 2007; CHERIAN et al., 2008), e Milewski (1994) relata que os whiskers de celulose são regiões que crescem sob condições controladas, o que permite a formação de cristais individuais de alta pureza. Essa estrutura altamente ordenada pode conferir não apenas alta resistência, mas também mudanças significativas em algumas propriedades importantes dos materiais, como as elétricas, ópticas, magnéticas, ferromagnéticas, dielétricas e de condutividade.

As propriedades de resistência à tração apresentadas por estes nanocristais são muito superiores às de outros materiais com alta relação superfície-volume, o que permite o processamento de compósitos com incrementos em suas propriedades intrínsecas (SAMMIR, ALLOIN e DUFRESNE, 2005).

Nanocristais de celulose possuem diversas vantagens em comparação a outros nanomateriais, como, por exemplo, a facilidade no processo de formação, o baixo custo da matéria-prima, as características diversificadas em função do substrato natural de origem e ainda as propriedades mecânicas, comparadas às de nanotubos de carbono e nanofibras inorgânicas (SILVA et al., 2009).

2.8 Produção de CNC

O método mais utilizado para a obtenção de nanocristais de celulose é a hidrólise com ácido forte, por meio da qual são obtidos nanocristais com, geralmente, 100-200 nm

Ano VII, v.1 2026 | **submissão: 17/04/2026** | **aceito: 20/04/2026** | **publicação: 22/04/2026**

de comprimento e 20-40 nm de largura, conforme reportado por Cao et al. (2010). Pode-se dizer que a região amorfa na celulose é de mais fácil acesso ao ácido e mais suscetível à ação hidrolítica do que os domínios cristalinos. O ataque de ácido forte às fibras de celulose ocorre primeiramente nas regiões amorfas da celulose, pois, além de apresentarem menor densidade em relação às regiões cristalinas, são de mais fácil acesso (Figura 13).

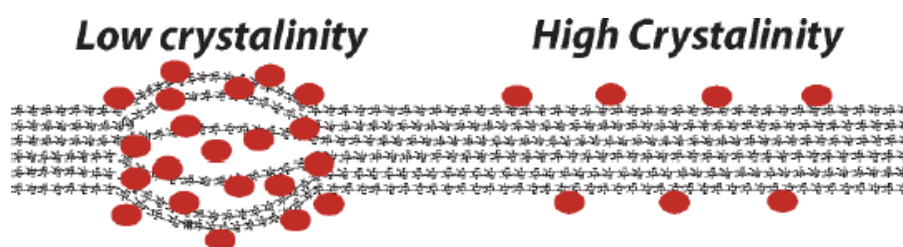


Figura 13 – Agentes promotores de hidrólise (em vermelho); regiões cristalinas apresentam menores regiões de ataque, ao contrário das regiões amorfas. Adaptado de Oke (2010).

O processo de isolamento dos nanocristais tem início no pré-tratamento da matéria-prima, em que o material é classificado e, quando necessário, purificado. Posteriormente, realiza-se a hidrólise ácida, etapa na qual os domínios cristalinos são preservados. A hidrólise ácida, com ácidos fortes (como o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico), é atualmente o método mais utilizado para a obtenção de nanocristais de celulose. Após esta etapa, procede-se à lavagem por centrifugação, à diálise da suspensão até neutralidade, à dispersão dos whiskers de celulose e à filtração da suspensão (SILVA e D'ALMEIDA, 2009).

Várias condições de hidrólise ácida têm sido estudadas para avaliar a natureza física e química dos nanocristais de celulose obtidos. Dentre essas diversas metodologias, tem-se destacado o uso do ácido sulfúrico (H_2SO_4) na condição estudada por Sonesso (2011), na qual ocorre esterificação dos grupos hidroxila pelos íons sulfato durante a etapa de hidrólise. Tal fato faz com que os nanocristais apresentem carga superficial negativa. Essa estabilização aniônica, decorrente das forças de atração/repulsão da dupla camada elétrica, é provavelmente a razão da estabilidade da suspensão coloidal dos nanocristais, de acordo com Lu et al. (2010), citados por Kargarzadeh et al. (2012).

Habibi, Lucia e Rojas (2010) ressaltam ainda que o ácido fosfórico e o ácido hidrobromico também podem ser usados na hidrólise ácida, embora em menor escala. Segundo Elazzouzi-Hafraoui et al. (2007), quando o ácido sulfúrico é utilizado na

hidrólise ácida, a CNC obtida se dispersa mais rapidamente em meio aquoso do que a obtida com ácido hidroclorídrico. Na segunda hidrólise, observou-se que suas dispersões tendem à floculação. Além disso, há diferenças no comportamento térmico e reológico entre os nanocristais obtidos. Araki et al. (1998) relatam que a hidrólise com ácido sulfúrico resultou em nanocristais mais estáveis em suspensão devido à elevada carga negativa gerada pelos grupos sulfato presentes nas superfícies dos cristalitos, decorrente da esterificação dos grupos hidroxila.

2.9 Nanocristais: Superfície e sítios de reatividade

Atualmente, os CNCs são obtidos por diferentes métodos, incluindo hidrólise enzimática, hidrólise assistida por ultrassom, dissolução em N, N-Dimetilacetamida (DMAc)/LiCl e em líquidos iônicos. Porém, a metodologia mais utilizada é a hidrólise ácida. Durante a reação, as regiões amorfas, mais acessíveis, são atacadas mais rapidamente do que os domínios cristalinos, que permanecem intactos após o processo conduzido de forma controlada.

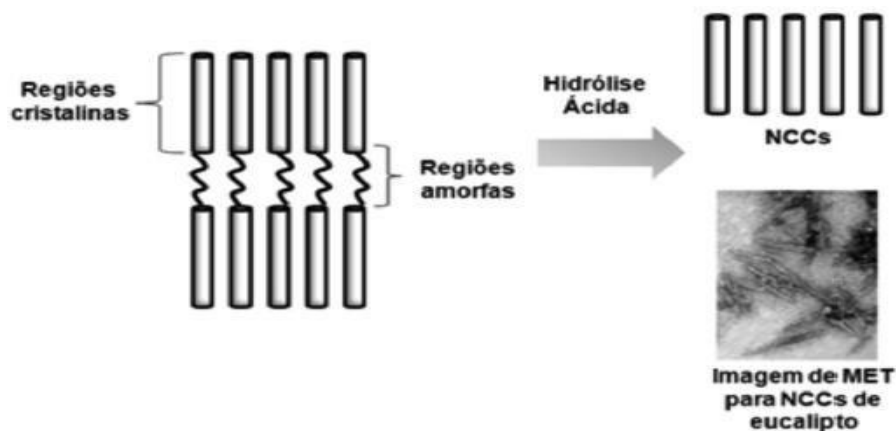


Figura 14 – Obtenção de CNCs. Adaptado de Pereira et al. (2014).

O procedimento típico para obtenção de nanocristais (Figura 15), ou *nanowhiskers* de celulose em dispersão aquosa, consiste em submeter as fibras celulósicas à hidrólise ácida (H₂SO₄ ou HCl) sob condições controladas de tempo e temperatura.

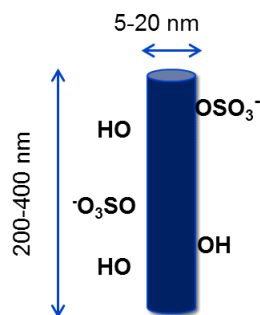


Figura 15 – Esquema representativo da estrutura física de CNC (os autores).

A morfologia, as dimensões e as propriedades dos nanocristais dependem fortemente das condições reacionais, como tempo, temperatura, concentração e tipo de ácido. Quando o ácido clorídrico é utilizado, obtém-se um material com dispersão limitada em solução aquosa, uma vez que as partículas tendem a se agrupar devido à elevada probabilidade de formação de ligações de hidrogênio. Por outro lado, quando é utilizado H₂SO₄, ocorre, além da hidrólise, a reação direta entre o ácido e os grupos hidroxila, formando grupos éster-sulfato negativamente carregados, conforme mostra a Figura 16. A presença dessas cargas na superfície dos nanocristais gera repulsão eletrostática entre as nanopartículas, o que facilita a dispersão em água. Por outro lado, a presença desses grupos na superfície dos CNCs reduz a estabilidade térmica das nanoestruturas.

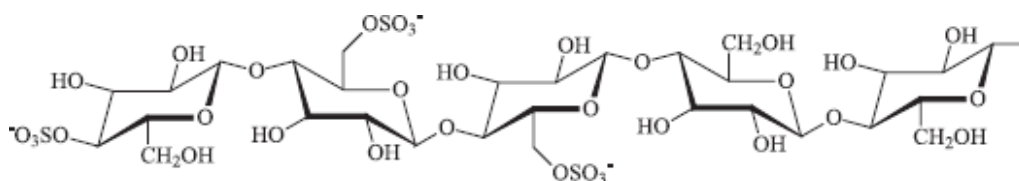


Figura 16 - Grupos éster-sulfato introduzidos nas cadeias de celulose durante a preparação de CNCs com H₂SO₄. Adaptado de Pereira et al. (2014).

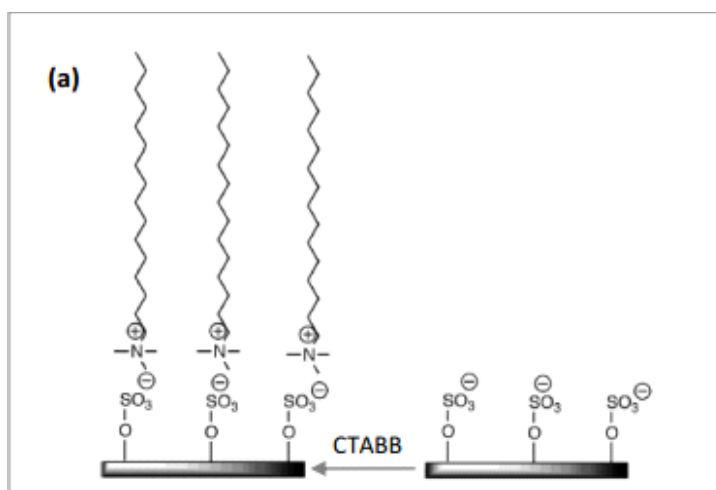
Dessa forma, o próprio processo de obtenção dos nanocristais de celulose pode ser caracterizado como um processo de modificação em nível de estrutura molecular e supramolecular, assumida pelos nanocristais.

2.10 Funcionalização e modificações superficiais nos nanocristais

Existem alguns obstáculos à aplicação de nanocristais de celulose como nanorreforço, como o tempo prolongado necessário para sua obtenção e o baixo

rendimento. Além disso, devido à presença de grupos hidroxila em sua estrutura, a celulose apresenta caráter predominantemente hidrofílico, o que limita sua aplicação a polímeros solúveis em água. Dessa forma, a funcionalização da superfície dos nanocristais de celulose por meio de modificações permite que esses nanocristais assumam diferentes estruturas supramoleculares.

A modificação de superfície, ou funcionalização, dos materiais celulósicos pode ser dividida em duas categorias principais: (i) adsorção do agente modificador na superfície do material celulósico; e (ii) reação com moléculas para inseri-las covalentemente na superfície da celulose. O método de isolamento do material celulósico também pode ser considerado uma forma de modificação de superfície, como no caso da hidrólise com ácido sulfúrico, uma vez que os grupos sulfato se ligam à superfície da celulose, promovendo sua esterificação. As figuras 17a e 17b ilustram algumas alternativas de modificação de superfície de materiais celulósicos.



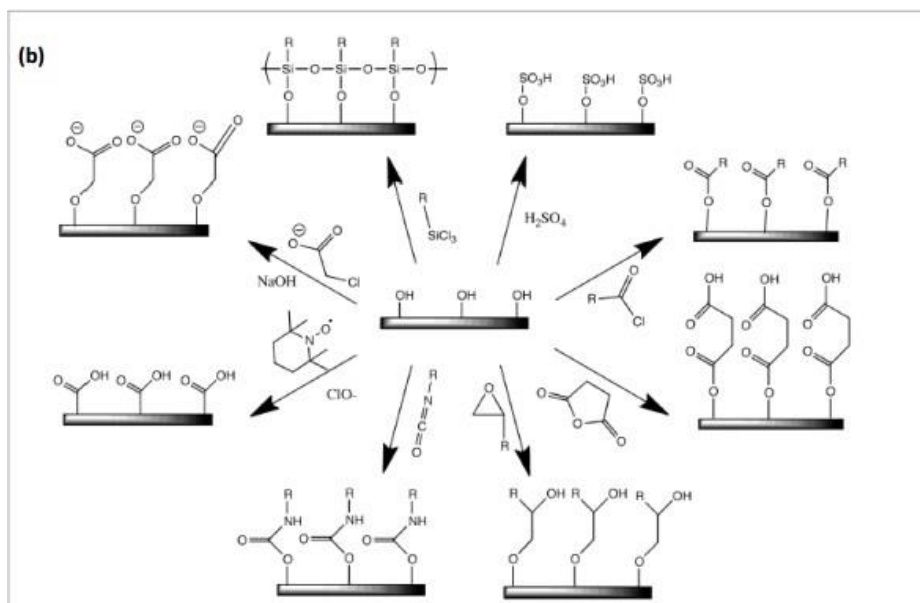


Figura 17 - Possíveis modificações de superfície dos materiais celulósicos: (a) por adsorção de brometo de cetiltetrametilamônio (CTAB) na superfície do material celulósico e (b) por meio de ligação covalente, no sentido horário: esterificação com ácido sulfúrico, esterificação com haleto de ácido carboxílico, esterificação com anidrido ácido, eterificação com epóxido, uretanização com cianatos, carboxilação com N-oxil tetrametilpiperidina (TEMPO), carboximetilação com ácido acético halogenado, silanização com clorossilanos.

Para a funcionalização química dos CNC, é de suma importância a modificação e a estabilização de suas superfícies, com a introdução de cargas eletrostáticas positivas ou negativas, conforme as aplicações.

O Potencial Zeta é um importante parâmetro físico utilizado para quantificar a magnitude das cargas elétricas das partículas dispersas e a estabilidade destas em suspensão, considerando as interfaces sólido/líquido e líquido/gás. Esses valores podem variar conforme as propriedades da interface sólido/líquido; no caso dos NCC em meio aquoso, que está sendo considerado. Por isso a modificação de superfície dos NCC afeta a distribuição dos íons ao redor da região de interface, elevando a concentração de contra-íons, tornando essa interface/fronteira mais suscetível a usos diversos (SALOPEK, KRASIĆ e FILIPOVIC, 1992)

A modificação de superfícies dos NCC é necessária para que, além de promover melhor dispersão do material em meio aquoso, sua utilização seja mais compatível, principalmente quando arranjados em matrizes hidrofóbicas ou apolares em nanocompósitos (HABIBI, LUCIA e ROJAS, 2010).

De outra forma, Kalia, Kaith e Kaur (2009) afirmam que a modificação das

Ano VII, v.1 2026 | **submissão: 17/04/2026** | **aceito: 20/04/2026** | **publicação: 22/04/2026**

superfícies dos NCC é essencial para desenvolver compósitos com maiores propriedades de resistência mecânica, hidrofobicidade e interface entre as nanofibrilas e a matriz polimérica, promovendo uma área de adesão maior. Para isso, os pré-tratamentos são usados como alternativa para que a superfície dos NCC fique livre de substâncias indesejadas que possam comprometer o desempenho do material, bem como para sua modificação química superficial e para elevar o potencial de aspereza da superfície.

A superfície dos NCC é caracterizada pela abundância de grupos hidroxila, e diversas modificações químicas surgem como alternativas para a substituição desses grupos por outros grupos (HABIBI, LUCIA e ROJAS, 2010). Dentre as técnicas de modificação de superfície de fibras naturais, destacam-se os métodos de sililação, mercerização, peróxidação, benzoilação, copolimerização de enxerto e tratamento com celulose bacteriana (silylation, mercerization, peroxide, benzylation, graft copolymerization, and bacterial cellulose treatment) (KALIA et al., 2011).

2.11 Organização dos nanocristais de celulose em solução

Quando o ácido sulfúrico é utilizado como agente de hidrólise, a presença de grupos sulfato promove uma dispersão perfeitamente uniforme desses grupos. Assim, os cristalitos tendem a se organizar de modo a minimizar as repulsões eletrostáticas (Figura 18), e as suspensões concentradas tendem a autoorganizar-se em arranjos cristalinos, fenômeno semelhante ao observado em suspensões não flocculantes.

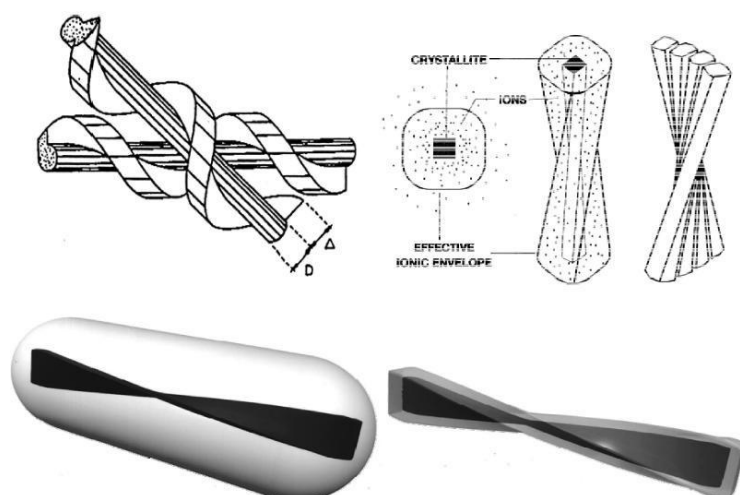


Figura 18 – Envelope iônico formado ao redor do nanocristal devido aos resíduos da hidrólise ácida, que influenciam o movimento do nanocristal no meio líquido. Adaptado de Habibi et al. (2009).

Segundo Habibi et al. (2009), este fenômeno de auto-organização foi revelado pelo surgimento de padrões de "impressão digital" obtidos a partir de suspensões concentradas contendo nanocristais. Uma investigação sobre estes sistemas revela que os CNCs são orientados aleatoriamente no regime diluído (fase isotrópica). O alinhamento cristalino líquido-nemático é adotado quando a concentração de CNCs é elevada, pois essas nanopartículas coalescem, formando uma fase anisotrópica. Quando a suspensão atinge uma concentração crítica de CNCs, ocorre uma fase nemática quiral ordenada, que exhibe linhas, a assinatura dos cristais líquidos (Figura 19).

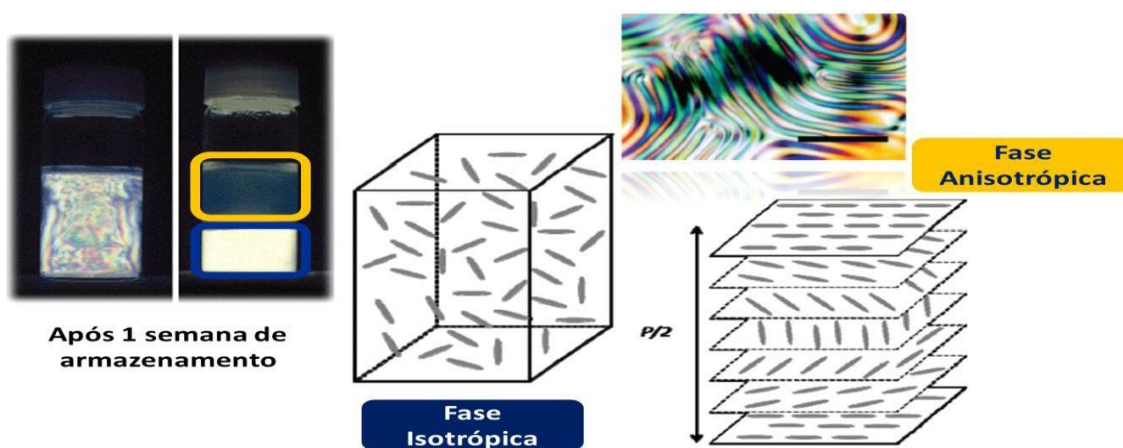


Figura 19 – Esquema da auto-organização dos nanocristais de celulose em soluções aquosas. Adaptado de Habibi et al. (2009).

2.12 Aplicações da Nanocelulose

A nanocelulose é considerada o novo biomaterial da atualidade, principalmente por agregar às suas características de material biológico abundante as suas propriedades físico-mecânicas positivas. O estudo desse novo material de fronteira possibilitou sua aplicação em diversas áreas da constituição estrutural de compósitos e nanocompósitos.

Na nanotecnologia, o uso e a obtenção de nanofibrilas de celulose e suas aplicações em materiais compósitos têm despertado a atenção de pesquisadores por se apresentarem como materiais de alta resistência e rigidez, aliados ao baixo peso (SIRÓ e PLACKETT, 2010). Dessa forma, a celulose destaca-se por seu potencial de utilização das microfibrilas de celulose presentes na parede celular da fibra.

Compósitos são materiais constituídos pela dispersão de um reforço ou de uma carga em uma matriz. É, portanto, um material formado pela junção de dois ou mais materiais, no qual se aproveitam as principais propriedades de cada um. Logo, a fibra vegetal atua como um reforço na matriz polimérica escolhida. A madeira é um exemplo natural de compósito, em que a celulose atua como reforço e a lignina como matriz (LEÃO, 1997).

Nanocompósitos constituem uma nova classe de compósitos, em que pelo menos um dos seus componentes apresenta dimensões na escala nanométrica, ou seja, com pelo menos uma dimensão inferior a 100 nanômetros, e apresentam propriedades significativamente melhores e diferenciais. A celulose é considerada um material muito interessante para uso como reforço na escala nanométrica, e o estudo das nanofibras de celulose como reforço em nanocompósitos começou há 15 anos (FAVIER, 1995).

A diferença entre as propriedades de um compósito e as de um nanocompósito, ambos produzidos com os mesmos tipos de materiais, pode ser explicada pela maior área superficial dos nanocompósitos, que possibilita maior interação entre as nanopartículas e a matriz em que estão inseridas (ASSIS et al., 2012).

O grau de adesão entre a fibra e a matriz é um dos principais requisitos para a construção de um compósito resistente (LEÃO et al., 2005). Diversos setores industriais vêm desenvolvendo produtos à base de compósitos reforçados com fibras naturais em matrizes poliméricas, especialmente na construção civil, na automobilística e na indústria de embalagens.

Diferentes aplicações de compósitos reforçados com materiais lignocelulósicos são relacionadas por LEÃO et al. (2005): geotecidos, filtros, absorventes/adsorventes, compósitos estruturais, compósitos não estruturais, produtos moldados, embalagens e combinações com outros materiais.

Os polímeros biodegradáveis apresentam algumas limitações que os impedem de substituir totalmente os plásticos, como a estreita janela de processabilidade (devida à sua temperatura de fundição), a degradação térmica, a fragilidade e o alto custo. Portanto, a obtenção de bionanocompósitos é uma possível via para melhorar as propriedades dos polímeros biodegradáveis. Nesse caso, os compósitos podem ser bioplásticos ou biomateriais (SANTOS, 2010).

Países como o Japão e os Estados Unidos (EUA) são atualmente os líderes na produção de compósitos a partir de fibras vegetais. Na última década, a produção destes produtos aumentou exponencialmente. Na Alemanha, foram utilizadas, em 2005, 19.000 toneladas de fibras naturais em compósitos automotivos, excetuando-se a madeira e o algodão, segundo KARUS e GAHLE (2006).

O uso de nanocompósitos por fabricantes de automóveis nos EUA poderia poupar 1,5 bilhões de litros de gasolina em um ano e, conseqüentemente, reduzir as emissões de CO₂ em mais de 7,5 milhões de toneladas, devido às características intrínsecas da celulose nanofibrilar (LEÃO et al., 2005).

O potencial da fibra natural no Brasil hoje é de cerca de 40.000 t/ano apenas para a indústria automotiva — cerca de 20 kg/auto de fibras naturais —, sem contar os novos mercados, como a construção civil e a eletroeletrônica (SANTOS, 2010). Dessa forma, as nanofibras de celulose, por apresentarem módulo elástico elevado, constituem uma forte alternativa para o aprimoramento das propriedades na produção de nanocompósitos.

Referências

- ANDRESEN, M.; et al. Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. *Cellulose*, v. 13, p. 665–677, 2006.
- ANGLE`S, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis. *Macromolecules*, v. 33, p. 8344–8353, 1994.
- BATTISTA, O. A. (1975). **Microcrystal polymer science**. New York: McGraw-Hill.
- BRACELPA. **Dados do setor** – março de 2013. Associação Brasileira de Celulose e Papel.
- CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L. ; CHAMMA, P. V. C. Avaliação de painéis produzidos a partir de resíduos sólidos para aplicação na arquitetura. *Polímeros*, v. 19, p. 47-53, 2009.
- DANIEL, A., CAVAILLE, J. Y., & HELBERT, W. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. *Polymer Composites*, 18, 198–210, 1985.
- DÉJARDIN, A.; LAURANS, F.; ARNAUD, D.; BRETON, C.; PILATE, G.; LE PLE, G. J.-C. **Wood formation in Angiosperms**. *Comptes Rendus Biologies*. França, v. 333, p. 325–334, 2010.
- ELAZZOUI-HAFRAOUI, S.; NISHIYAMA, Y.; PUTAUX, J. L. The shape and size distribution

of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 57–65, 2008.

FENGEL, D.; WENEGER, G. **Wood chemistry, ultrastructure, reactions**, Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

FRENCH, V.; et al. Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers. **Polymer for Advanced Technology**, v. 6, p. 351-355, 1988.

HASSAN, C.M.; PEPPAS, N.A. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods. Biopolym/ PVA Hydrogels/Anionic. **Polymer Nanocomposites**, v. 153, p. 37–65, 2000.

IWAMOTO, S.; ABE, K.; YANO, H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw, and potato tuber. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 1022, 2007

KIMURA, S.; LAOSINCHAI, W.; ITOH, T.; CUI, X.; LINDER, C.R.; BROWN JR., R. M. Immunogold labeling of rosette terminal cellulose-synthesizing complexes in the vascular plant *Vigna angularis*, **The Plant Cell**, v. 11, p. 2075–2086, 1999.

KLEMM, M.; GAHLE, G. C. **Use of natural fibers in composites for German automotive production from 1999 to 2005**. Nova-Institut, 1988.

KRAUS, J.E.; LOURO, R.P.; ESTELITA, M.E.M.; ARDUIN, M. **A célula vegetal**. In: GLÓRIA, B.A.; GUERREIRO, S.M.C. Anatomia vegetal, Viçosa: UFV, 2006. p.31-86.

LEAO, A. L.; SARTOR, S.; CARASCHI, J. Natural Fibers Based Composites: Technical and Social Issues. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 448, p. 161–177, 2005.

LEÃO, A. L. Produção de compósitos não estruturais à base de lignocelulósicos. 1997. p.147. **Tese**. FCA-UNESP, Botucatu.

MOREIRA, J. I.; et al. **Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers**. *Cellulose*, v. 15, p. 149–159, 2009.

Norrrahim, F. & Mohd Kasim, N. Azilah & Feizal, Victor & Ujang, Farhana & Janudin, Nurjahirah & Razak, Mas & Ahmad Shah, Noor Aisyah & Noor, Aminah & Jamal, Siti & Khim, Ong & Yunus, Wan. (2021). **Nanocellulose: The Next Super Versatile Material for the Military**. *Materials Advances*. 2. 10.1039/D0MA01011A.

OLIVEIRA, F.B.; TEIXEIRA, E. M.; TEODORO, K. B. R.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Obtenção de nanofibras de celulose a partir de fibras de sisal para uso como reforço em matrizes biodegradáveis. **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros**, outubro de 2009.

PEREZ, D.S; TAPIN-LINGUA, S; LAVALETTE, A; BARBOSA, T; GONZALEZ, I; SIQUEIRA, G; BRAS, J; DUFRESNE, A. **Impact of micro/nano fibrillated cellulose preparations on the**



reinforcement properties of paper and composite films. Tappi Nano, 2010.

PINHEIRO, I.F.; MORALES, A.R.; INNOCENTINI MEI, L.H. Branqueamento e mercerização de fibras de munguba e o efeito sobre a estrutura química, a cristalinidade e a morfologia. **Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2013.

PINTO, R. M. P. **Reciclagem e Desenvolvimento Sustentável no Brasil**. 1a. ed. Belo Horizonte, MG: RECÓLEO - Coleta e Reciclagem de Óleos Vegetais Editora, 2003. v. I. 340 p.

SONESSO, M.F.C. Obtenção e caracterização de nanocristais de celulose a partir de algodão cru e de polpa kraft. **Dissertação**. Florianópolis – UFSC. 111p. 2011.

WANG, N.; DING, E.; CHENG, R. **Preparation and liquid crystalline properties of spherical cellulose nanocrystals**. Langmuir, v. 24, p. 5-8, 2011.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal de Viçosa e ao Professor Emérito Jorge Luiz Colodette.